

A PROCESS FOR PREPARING A POLYESTER

Publication number: JP51140992

Publication date: 1976-12-04

Inventor: KURATSUJI TAKATOSHI; URASAKI TAKANORI;
FUNAKOSHI WATARU

Applicant: TEIJIN LTD

Classification:

- **international:** C08G63/00; B01J21/06; C08G63/82; C08G63/00;
B01J21/00; (IPC1-7): B01J21/06; C08G63/22;
C08G63/34

- **european:**

Application number: JP19750064084 19750530

Priority number(s): JP19750064084 19750530

[Report a data error here](#)

Abstract of JP51140992

PURPOSE: To prepare polytrimethylene terephthalate having high softening point by ester exchange process at a higher reaction rate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁

公開特許公報



特許願

昭和 50 年 5 月 30 日

特許庁長官

1. 発明の名称

ポリエスチルの製造法

2. 発明者

イワタニシオゾマ
山口県岩国市尾津町 1丁目28の2
倉辺幸俊 (ほか2名)3. 特許出願人
大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝人株式会社
代表者 大川賀三4. 代理人
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)帝人株式会社
(7726) 弁理士前田純
池島光 (506) 4481 高山

5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 委任状	1通
(3) 領収書	1通



明細書

1. 発明の名称

ポリエスチルの製造法

2. 特許請求の範囲

テレフタル酸の低級アルキルエスチルとトリメチレングリコールを中心とするグリコール成分とするポリエスチルをエスチル交換法により製造するに際し、チタン化合物の存在下で該低級アルキルエスチルと該グリコール成分とのモル比を1:1.2~1.8としてエスチル交換反応及び重縮合反応を行うことを特徴とするポリエスチルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はトリメチレンテレフタレートを中心とする繰返し単位とするポリエスチルの製造法に関する。本発明の目的は、軟化点の高いポリトリメチレンテレフタレートをエスチル交換法により迅速に製造することにある。

従来のポリエチレンテレフタレートのエスチ

⑪特開昭 51-140992

⑬公開日 昭51.(1976)12.4

⑭特願昭 50-64084

⑮出願日 昭50.(1975)5.30

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 64184A

6P11 4F 722P 4A
6P11 4F
6P11 4F

⑯日本分類

26(1)D/12
26(1)D/101.21
26(1)D/101.1
13(P)G/1
13(P)G/42

⑰Int.CI²

C08G 63/22
C08G 63/341
B01J 21/06

ル交換法は、先ず低重合体を生成せしめ、次いで縮合することによつてポリマーを得る方法が採用されている。このエスチル交換法はテレフタル酸の低級アルキルエスチル、特にジメチルエスチルとエチレングリコールとの反応性、オリゴマーの触点等の關係から、低重合体の組成ができるだけモノマーに近づけ、しかも未反応のメチル末端が存在すると縮合反応が起りにくないので、できるだけ多量のエチレングリコールを存在させる必要がある。このため、原料の仕込み割合はエチレングリコール/ジメチルテレフタレートのモル比を約1.8以上、通常2.1以上で行なつてゐる。

本発明者はトリメチレングリコールからのテレフタレートポリエスチルの製造法を検討したところ、従来のポリエチレンテレフタレートの製造の際には全く予想できなかつた現象を見い出した。これらは、

①グリコール/ジメチルテレフタレートのモル比は1.8以下でも充分にエスチル交換が進み、

しかも後の縮合反応もスムーズに行われるこ
と。

②このモル比が1.8を超えると、逆に反応速度
は遅くなり。しかもポリマーの軟化点が低下
すること。

である。

ポリトリメチレンテレフタレートはポリエチ
レンテレフタレートとの場合とは異なつたエス
テル交換反応及び縮合反応を示すものである。

一般にアルキレンテレフタレートポリエス
テルの重合についてはディクソン、ヴィンフィー
ルド研究により公知である。特開昭49-58242
号一公報にはアルキレングリコールとテレフタ
ル酸とのモル比は1.5以上で反応することが記
載されている。しかし、反応速度やこれらポリ
エステルの軟化点に関する記載は全くなく、工
業的実用性は不明である。トリメチレングリコ
ールが他のアルキレングリコールと全く異なる
反応を呈することは知られていない。

特公昭58-10108号公報及び特公昭

特開昭51-140992(2)
69-21256号公報にはトリメチレングリ
コールとジメチルテレフタレートからのポリエ
ステルの製造例が記載されているが、グリコ
ールと酸成分とのモル比はいずれも2.1以上で、
ポリエチレンテレフタレートと同様の比率である
結果、軟化点の低いポリトリメチレンテレフ
タレートしか得られていない。

本発明はポリトリメチレンテレフタレートを
迅速に得ることを工業的に解決できたものであ
る。

しかも、従来の低い軟化点の問題を解決し、
実用的価値の高いポリトリメチレンテレフタレ
ートを得ることができた発明である。

即ち、本発明は、テレフタル酸を主たる酸成
分とし、トリメチレングリコールを主たるグリ
コール成分とするポリエスチルをエスチル交換
法によって製造するに際し、チタン化合物の存
在下で該酸成分の低級アルキルエスチルとグリ
コール成分とのモル比を1:1.2~1.8として
エスチル交換反応及び縮合反応を行うことを

特徴とするポリエスチルの製造法である。

本発明に於て、「ポリエスチル」とはテレフ
タル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリ
コールを主たるグリコール成分とするポリエス
チルであり、トリメチレンテレフタレート単位
を主たる繰返し単位とする。「主たる」とは、
約70モル%以上、好みしくは80モル%以上
更に好みしくは90モル%以上の成分組成をい
う。他の成分として、80モル%以下の脂肪族
ジカルボン酸、テレフタル酸以外の芳香族ジカ
ルボン酸等の酸成分、又は80モル%以下のト
リメチレングリコール以外のエチレングリコ
ール、テトラメチレングリコール等を含んでよい。

本発明に於て「低級アルキル」とは炭素数が
1~8、好みしくは1~6のアルキル基を意味し、
特にメチル基が好みしい。

本発明に於て、酸成分の低級アルキルエス
チルとグリコール成分とのモル比は1:1.2~1.8
の範囲にする必要がある。モル比が1:1.2未
満であるとエスチル交換反応が極めて遅く、又

重縮合反応も充分進まない。モル比が1:1.8
を超えるとエスチル交換及び重縮合反応の速度
が遅くなる上、ポリマーの到達重合度が高くな
らないばかりか、ポリマーの軟化点が低下する
という著しい欠点がある。好みしいモル比は
1:1.25~1.65である。

本発明に於て使用する「チタン化合物」は有
機チタン化合物、例えばシニウ酸チタン酸カリ
ウム、チタン酸テトラブチル、テトラブトキシ
チタン酸水素マグネシウム等である。更に無機
チタン化合物、例えば酸化チタン、フッ化チタ
ンカリウム等も適用できる。従つて、いわゆる
ポリエスチルのチタン系触媒を含むものである。
しかし、他の触媒、例えばポリエチレンテレフ
タレートの場合の代表的エスチル交換触媒である
金属の酢酸塩、例えば酢酸カルシウム、酢酸
マグネシウム等は、エスチル交換反応が極めて
遅く、本発明には不適当である。これらチタン
化合物は酸成分に対し0.005~0.5モル%存在せ
しめるとよい。エスチル交換反応の速度や重縮
合反応の活性度を増す。

字訂正

合反応の温度は特に制限はないが、エステル交換反応温度は180°C~280°C、重結合反応温度は285~280°C、好ましくは240~260°Cである。

本発明方法によれば高軟化点(280.5°C以上)のポリトリメチレンテレフタレートが迅速に製造できる。以下実施例に於て本発明を更に詳しく具体的に述べる。実施例中、部は全て重量部を表わす。ポリマーの固有粘度は、オルソクロロフェノール溶液で85°Cにおいて測定した値から算出したものである。また、ポリマーの軟化点は、針入式ベネトロメーターで1.2°C/minで昇温し、直徑8mm、重さ10.0gのプランジャーが0.5mm侵入した温度である。

特開昭51-140992(3)
実施例1~4、比較例1~8

ジメチルテレフタレート97部に第1表左欄に示した各重量部のトリメチレングリコール、更にチタン酸ナトラブチル0.084部(摩成分に対して0.08モル%)を精留塔つき反応器に仕込み、160~220°Cでエステル交換反応を行い、次いで内容物を搅拌器つき反応器に移し、250°Cで重結合反応を行つた。重結合反応は10分間常圧の後、徐々に80分間を費して8mmHgまで減圧にし、更に10分かけて0.8mmHgまで真空度を高めて反応せしめ密閉粘度が最高に到達するまで行つた。得られたポリマーの性質は第1表右欄に示した通りである。グリコールのモル比が1.2~1.8で高軟化点のポリマーが短時間で得られることがわかる。

第1表

	トリメチレン グリコール 添加(部)	トリメチレン グリコール モル比	エステル交換反応		重結合反応		
			反応時間 (分)	交換率 (%)	高真空反応 時間(分)	割過 固有粘度 (c)	軟化点 (c)
比較例1	4.18	1.10	150	85	800	0.65	—
実施例1	4.75	1.85	80	91	230	1.11	280.9
〃 2	5.18	1.85	70	9.0	220	1.16	281.8
〃 3	5.70	1.50	70	9.5	200	1.18	281.8
〃 4	6.65	1.75	90	9.0	220	1.15	280.5
比較例2	7.60	2.00	100	9.5	240	1.09	280.1
〃 5	8.17	2.15	110	9.7	260	1.00	228.5

第2表

	触媒	モル比 触媒成分	エステル交換反応		重結合反応		
			反応時間 (分)	反応率 (%)	高真空反応 時間(分)	割過 固有粘度 (c)	軟化点 (c)
実施例5	TiO ₂ ·2H ₂ O	0.02	100	9.6	280	110	280.8
〃 6	Mg[HTi(CBu) ₄] ₂	0.02	180	9.8	220	118	280.9
〃 7	K ₂ TiO(C ₂ H ₅) ₄	0.02	100	9.4	195	115	281.4
比較例4	Mn(CAC) ₂	0.04	130	9.5	800	0.75	280.9
	Sb ₂ O ₃	0.08					
〃 5	Ca(CAC) ₂	0.1	120	9.2	800	0.80	281.5
	Sb ₂ O ₃	0.08					

(注) CBu は $-C(C_2H_5)_3$ を示し、

CAC は $-COCH_3$ を示す。

実施例6~7、比較例4~5

実施例8に於て(グリコールのモル比1.50)、触媒をチタン酸ナトラブチルの代りに第2表左欄に示す各種触媒を用いる他は実施例3と全く同様に重合させた。得られたポリマーの軟化点は殆んど違わないが、チタン化合物以外の触媒では反応が極めて遅いことがわかる。

特許出願人 帝人株式会社
代理人弁理士 前田純

6. 前記以外の発明者

イクニシキマテイ
山口県岩国市山手町3丁目1040

ウラナカタカノリ
浦崎隆徳

イクニシオブマ
山口県岩国市尾津町1丁目2806

フナコシワタル
船越　タル

BEST AVAILABLE COPY